

**Polymères phosphorés.**

Société dite : HOOKER CHEMICAL CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 20 novembre 1961, à 15<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 avril 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 20 de 1963.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 novembre 1960, sous le n° 70.379, aux noms de MM. Irving GORDON et James Howard BROWN.)

La présente invention se rapporte à la préparation de polymères phosphorés organiques.

De nombreux procédés ont été mis au point dans lesquels des composés organiques phosphorés contenant du phosphore lié à un méthylol sont polymérisés avec des composés azotés tel que l'ammoniac, les amines, etc. On imprègne les matières cellulosiques telles que des textiles cellulosiques avec ces polymères pour conférer des propriétés ignifuges à la matière traitée. Lorsqu'on utilise un composé halogénure de phosphore organique tel que le chlorure de tétrakis (hydroxyméthyl)-phosphonium comme réactif dans la formation de ces polymères, il se forme un acide halogéné tel que l'acide chlorhydrique comme sous-produit de la réaction de polymérisation. Les acides du genre cité affaiblissent ou ramollissent le tissu ou autre matière cellulosique traité. De ce fait, il est nécessaire d'employer un accepteur d'acide chlorhydrique, tel que l'hydroxyde d'ammonium, les amines, etc., pour se combiner avec l'acide chlorhydrique au cours de la polymérisation. Cette technique n'est pas souhaitable parce que l'utilisation d'un accepteur d'acide augmente de manière significative le coût de la préparation du polymère et parce que des impuretés acides indésirables sont retenues dans le polymère dans certaines conditions de réaction.

Un objet de la présente invention est d'apporter un procédé de préparation de polymères de composés organiques du phosphore.

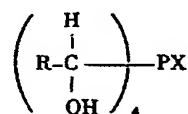
Un autre objet de la présente invention est d'apporter de nouvelles compositions polymères organiques du phosphore.

Un autre objet encore de l'invention est d'apporter un procédé amélioré de traitement de matières cellulosiques avec des polymères organiques du phosphore.

Ces objets et d'autres objets de l'invention resser-

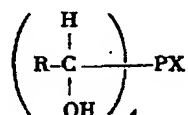
tirent de la description détaillée suivante de l'invention.

On vient de découvrir présentement que lorsqu'on chauffe un composé de tétrakis ( $\alpha$ -hydroxyorgano)-phosphonium de formule générale :



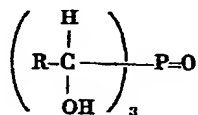
dans laquelle R et X sont comme défini plus loin, à une température entre environ 150 et environ 200 °C tout en faisant passer un gaz approprié à travers le liquide résultant, il se forme un polymère polyéther linéaire doué de propriétés retardatrices d'inflammation.

Les composés organiques du phosphore capables d'être polymérisés conformément à la présente invention comprennent des halogénures de tétrakis ( $\alpha$ -hydroxyorgano)-phosphonium ayant la formule :

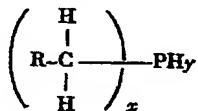


dans laquelle R est de l'hydrogène, des alcoyles ayant environ 1 à environ 6 atomes de carbone, des alcényles ayant environ 1 à environ 6 atomes de carbone, des aryles ayant environ 5 à environ 10 atomes de carbone et des cycloalcoyles ayant environ 3 à environ 6 atomes de carbone, et X est un halogène tel que du chlore, brome, fluor ou iode. Dans cette formule, X peut aussi être un anion organique tel que formiate, acétate, benzoate, etc. Des exemples typiques de composés halogénures de tétrakis ( $\alpha$ -hydroxyorgano)-phosphonium appropriés sont le chlorure de tétrakis (hydroxy-

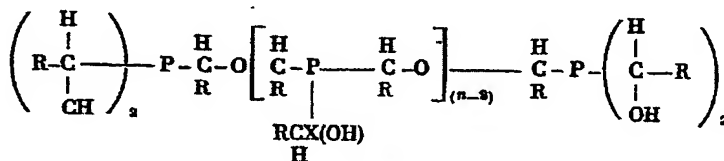
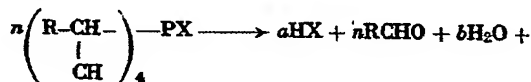
méthyl)-phosphonium, bromure de tétrakis (hydroxyméthyl)-phosphonium, le chlorure de tétrakis ( $\alpha$ -hydroxyéthyl)-phosphonium, le chlorure de tétrakis ( $\alpha$ -hydroxypropyl)-phosphonium, le chlorure de tétrakis ( $\alpha$ -hydroxyallyl)-phosphonium, le chlorure de tétrakis ( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-phosphonium, le chlorure de tétrakis ( $\alpha$ -hydroxyméthylcyclohexyl)-phosphonium, et leurs mélanges. Les composés oxydes de phosphines tertiaires ayant la formule :



dans laquelle R a la même signification que plus haut, peuvent aussi être polymérisés conformément à la technique de la présente invention. Des exemples typiques d'oxydes de phosphines tertiaires appropriés sont l'oxyde de tris(hydroxyméthyl)-phosphine, l'oxyde de tris( $\alpha$ -hydroxyallyl)-phosphine, l'oxyde de tris( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-phosphine et leurs mélanges. Les phosphines primaires, secondaires et tertiaires de formule :



dans laquelle R est comme décrit plus haut,  $x$  est



Le composé halogénure de tétrakis( $\alpha$ -hydroxyorgano)-phosphonium peut être ajouté au récipient de réaction à l'état solide et être ensuite fondu par chauffage; ou bien on peut l'ajouter dans le récipient de réaction sous forme de solution aqueuse. On préfère employer une solution aqueuse contenant environ 50 à environ 90 % en poids de composé halogénure de phosphonium, mais l'on peut si on le désire employer des solutions plus concentrées ou plus diluées. Toutefois, lorsque la concentration du composé halogénure de phosphonium est inférieure à 50 % en poids, on doit éliminer une quantité excessive d'eau au cours de la réaction de polymérisation.

La polymérisation du composé halogénure de phosphonium est effectuée par chauffage du composé halogénure de phosphonium à une température

1 à 3,  $y$  est 0 à 2 +  $y = 3$ , peuvent aussi être polymérisées conformément à la technique de la présente invention. Des exemples typiques de phosphines appropriées sont : tris(hydroxyméthyl)-phosphine, tris( $\alpha$ -hydroxyéthyl)-phosphine, tris( $\alpha$ -hydroxypropyl)-phosphine, tris( $\alpha$ -hydroxyallyl)-phosphine, tris( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-phosphine et les phosphines primaires et secondaires correspondantes. Bien que la présente invention puisse être appliquée à l'un quelconque des composés organiques de phosphore mentionnés plus haut, l'invention sera définie dans l'application aux composés halogénures de tétrakis( $\alpha$ -hydroxyorgano)-phosphonium mentionnés plus haut pour plus de clarté.

Dans le procédé de la présente invention le composé halogénure de tétrakis( $\alpha$ -hydroxyorgano)-phosphonium est placé dans un récipient approprié pourvu d'un dispositif de chauffage, d'un dispositif d'agitation et d'un dispositif pour faire barboter un gaz inerte à travers le composé halogénure de phosphonium au cours de la réaction de polymérisation. Les sous-produits de la réaction de polymérisation comprennent de l'hydracide halogéné gazeux, un aldéhyde et de la vapeur d'eau, ces produits gazeux étant entraînés hors du produit par le gaz inerte qui barbote à travers la masse de réaction. Au terme de la réaction il se forme un polymère polyéther linéaire comme résidu liquide. La réaction de polymérisation est sensée être représentée par la formule suivante :

d'environ 150 à environ 200 °C, jusqu'à ce que la polymérisation soit substantiellement complète. Lorsque le volume des gaz résiduels d'hydracide halogéné, de l'aldéhyde et de l'eau atteint un niveau négligeable dans le courant gazeux sortant du récipient de réaction, la polymérisation est généralement substantiellement complète. La concentration de ces gaz résiduels dans le courant gazeux de décharge peut être aisément déterminée par des techniques conventionnelles. Par exemple, le volume d'acide chlorhydrique dans le gaz est facilement décelé comme étant à un faible niveau lorsqu'un papier de tournesol humide placé dans le courant gazeux ne devient plus rose. La concentration d'aldéhyde dans le gaz de décharge est facilement déterminée par le test d'aldéhyde à la fuchsine. En général une polymérisation substantiellement complète

est réalisée après environ quatre à environ huit heures de réaction, mais l'on peut employer toute période de réaction de polymérisation admissible pour une opération industrielle.

Des gaz convenant pour le passage à travers la masse de réaction au cours de la réaction de polymérisation sont les gaz qui sont inertes dans les conditions de réaction employées, par exemple l'air, l'hydrogène, l'azote, l'anhydride carbonique et leurs mélanges.

Ceux versés dans ce domaine comprendront que l'on peut utiliser tout débit de gaz passant à travers la masse de réaction, capable d'entraîner les sous-produits gazeux. En général, un débit gazeux suffisant pour maintenir un volume de gaz d'environ 0,5 à environ 10 % du volume de liquide en volume par minute donnera des résultats satisfaisants.

Les nouveaux polymères liquides produits conformément à la présente technique peuvent être utilisés comme substitut des composés halogénures de phosphonium tels que le chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium dans la préparation de polymères contenant de l'azote et du phosphore convenant pour l'application à des matières celluliques telles que des textiles celluliques. Ces techniques sont bien connues dans ce domaine. Si on le désire, on peut appliquer le nouveau polymère de la présente invention directement à des matières celluliques telles que du papier et des textiles, puis les durcir pour donner un enduit retardateur d'inflammation sur la matière traitée.

Les exemples suivants sont présentés pour définir plus complètement l'invention, sans aucune intention de la limiter ainsi.

*Exemple 1.* — L'appareillage utilisé dans cet exemple se compose d'un ballon à résine de 5 litres, d'une enveloppe chauffante, d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un tube d'admission de gaz. On charge le ballon à résine avec 2 305 g de chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium. On chauffe ce solide jusqu'au point de fusion (environ 120 °C) et, à ce moment, on fait barboter de l'air à travers la masse fondue à raison d'environ 60 cm<sup>3</sup> par minute. La température de la masse fondue est alors portée à 160 °C et elle est maintenue à 160-180 °C pendant cinq heures et demie. Au cours de cette période, de la formaldéhyde, de l'eau et de l'acide chlorhydrique sont dégagés du mélange de réaction. Cette réaction de polymérisation s'effectue sans exothermicité et, vers la fin de la réaction, le dégagement d'eau, de formaldéhyde et d'acide chlorhydrique est presque négligeable. On obtient 1 405 g de polymère. Ce polymère de chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium constitue un sirop jaune visqueux à la température ordinaire et contient 0,3 % de chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium monomère résiduel, 1,9 %

de chlore ionique, 0,2 % de formaldéhyde, 11,4 % de chlore total, 28,13 % de carbone, 7,19 % d'hydrogène et 24,2 % de phosphore. La viscosité du polymère liquide est de 120 centistokes à 160 °C, de 529,3 centistokes à 180 °C et de 208 centistokes à 210 °C; l'indice de réfraction à 25 °C est de 1,5216.

*Exemple 2.* — On utilise dans cet exemple l'appareillage de l'exemple 1 et l'on utilise un mode opératoire similaire, sauf qu'on utilise de l'anhydride carbonique comme gaz au lieu d'air. On fond le chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium (3 365 g) dans le ballon et l'on fait alors passer de l'anhydride carbonique à travers la masse fondue à raison d'environ 60 cm<sup>3</sup> par minute. On chauffe la masse fondue à une température d'environ 150 à environ 175 °C. Un grand volume d'un mélange gazeux d'acide chlorhydrique, de formaldéhyde, d'anhydride carbonique et d'eau est dégagé au cours de la polymérisation, le volume de mélange gazeux diminuant graduellement jusqu'à une quantité négligeable lorsque la réaction de polymérisation est presque achevée. On recueille le produit après six heures et demie de chauffage dans ces conditions. Le produit (2 286 g) est un polymère liquide visqueux de couleur paille, contenant 1,74 % de chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium non polymérisé, 1,1 % de formaldéhyde, 12,1 % de chlore total, 2,9 % de chlore ionique et 23,3 % de phosphore. L'indice de réfraction du produit est de 1,5198 à 25 °C. La viscosité du polymère est de 665,3 centistokes à 160 °C, de 338 centistokes à 180 °C et de 142,5 centistokes à 210 °C.

*Exemple 3.* — On polymérise du chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium de la même manière qu'à l'exemple 1, en utilisant de l'azote au lieu d'air comme gaz. On effectue la réaction à une température d'environ 165 °C pendant environ six heures. Le produit polymère contient 0,43 % de chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium, 0,2 % de formaldéhyde, 11,6 % de chlore total, 1,6 % de chlore ionique, 28,43 % de carbone, 7,02 % d'hydrogène et 24,6 % de phosphore.

*Exemple 4.* — Le mode opératoire est le même que celui de l'exemple 1, et l'on utilise de l'hydrogène au lieu d'air comme gaz. On obtient un produit similaire au polymère de l'exemple 1.

Les analyses infrarouges des produits des exemples 1 à 4 confirment l'identité qualitative des polymères de chlorure de tétrakis-(hydroxy)-phosphonium.

*Exemple 5.* — On utilise un mode opératoire similaire à celui de l'exemple 1 en employant du bromure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium (100 g) comme matière première. On fond la matière, on introduit de l'air dans la masse fondue au débit

d'environ 30 cm<sup>3</sup> par minute. On chauffe la matière à une température d'environ 175 °C pendant environ cinq heures. On produit en cette période 60 g de polymère. Le polymère contient 0,5 % de bromure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium, 38,4 % de brome total, 3,0 % de brome ionique et 0,1 % de formaldéhyde.

*Exemple 6.* — On mélange les constituants suivants dans les proportions données et on les dilue ensuite avec de l'eau pour avoir une solution à 50 % :

Chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium (préparé comme à l'exemple 4).....	27,7 %
Triéthanolamine .....	1,4 %
Urée .....	3,5 %
Triméthylol-méla mine .....	67,4 %

On dilue ensuite la solution ci-dessus avec un latex à 50 % de chlorure de vinyle-chlorure de vinyldène de manière à ce que le latex constitue 10 à 40 % de la solution. On dilue ensuite ce mélange avec de l'eau jusqu'à une teneur en solides d'environ 20 %. On tamponne ensuite des échantillons de papier pour filtre à air de carburateur commercial avec cette solution, on les sèche pendant trente minutes à 80 °C et on les durcit pendant quinze minutes à 150 °C. On prépare des doubles lots de quatre feuilles de 5" × 5" (12,7 cm × 12,7 cm) pour chaque formulation. Les poids moyens des feuilles dans chaque lot sont utilisés pour déterminer la teneur en résine; la résistance à l'éclatement et la rigidité sont déterminées sur deux feuilles d'un lot. Le pourcentage de latex donné plus bas est calculé sur la base du poids des autres constituants formant la résine plutôt que sur le poids total de la formulation de résine.

Échantillon numéro	Formulation	Teneur moyenne en résine %	Éclatement Mullen en lbs/in <sup>2</sup>	Rigidité Curley (MGS)
1.....	10 % latex	31,0	13	2 800
2.....	10 % latex	30,0	12	2 700
3.....	40 % latex	30,0	17	2 000
4.....	40 % latex	36,5	17	4 000

La résistance à la flamme est évaluée à l'œil. Tous les échantillons ci-dessus donnent une résistance satisfaisante à l'inflammation comparative-ment au papier non traité.

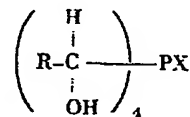
Le papier traité avec le polymère de chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium paraît plus rigide et posséder une plus grande résistance au déchirement que le papier ayant reçu le traitement conventionnel avec le système chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium-résine de triméthylol-méla mine.

Ceux versés dans ce domaine comprendront que diverses modifications dans le cadre de l'invention

sont possibles, parmi lesquelles certaines ont été signalées plus haut. C'est pourquoi on ne désire pas être limité, sauf comme défini dans le résumé ci-joint.

#### RÉSUMÉ

1° Procédé de polymérisation d'un composé halogénure de tétrakis-( $\alpha$ -hydroxyorgano)-phosphonium de formule :



dans laquelle R est choisi dans le groupe consistant en alcoyles ayant environ 1 à environ 6 atomes de carbone, alcényles ayant environ 1 à environ 6 atomes de carbone, aryles ayant environ 5 à environ 10 atomes de carbone et cycloalcoyles ayant environ 3 à environ 6 atomes de carbone, et X est un halogène choisi dans le groupe consistant en chlore, brome, fluor et iode, caractérisé en ce qu'on chauffe le composé halogénure de phosphonium à une température d'environ 150 à environ 200 °C jusqu'à ce que la polymérisation soit substantiellement complète, tout en faisant passer un gaz inerte à travers la masse de réaction jusqu'à ce que la polymérisation soit substantiellement complète.

2° Des modes de mise en œuvre présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons suivantes :

a. Le composé halogénure de phosphonium est du chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium;

b. Le composé halogénure de phosphonium est du bromure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium;

c. Le composé halogénure de phosphonium est chauffé pendant une période d'environ quatre à environ huit heures;

d. Le gaz est de l'air;

e. Le gaz est de l'azote;

f. Le gaz est de l'anhydride carbonique;

g. Le gaz est de l'hydrogène.

3° Polymère produit par le procédé sous 1°.

4° Des modes de réalisation du polymère présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons suivantes :

a. Le composé halogénure de phosphonium de constitution du polymère est un halogénure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium;

b. Le polymère constitué est à base de chlorure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium;

c. Le polymère constitué est à base de bromure de tétrakis-(hydroxyméthyl)-phosphonium.

Société dite :  
HOOKER CHEMICAL CORPORATION

Par procuration :  
Pierre COLLIGNON